

Derwent Record[Email this to](#)

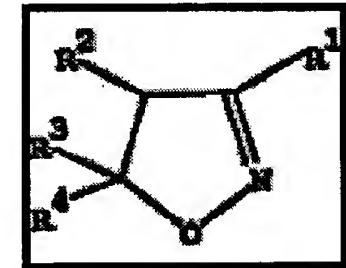
View: Expand Details Go to: Delphion Integrated View

Tools: Add to Work File: Create new Work File

Derwent Title: New (thio)carbonyl-, (thio)acid- or cyano-isoxazoline derivs. - useful as antidotes to pesticides and other phytotoxic cpds. such as herbicides

Original Title: DE4331448A1: Substituierte Isoxazoline, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener

Assignee: AVENTIS CROPSCIENCE GMBH Standard company
 Other publications from AVENTIS CROPSCIENCE GMBH (AVET)...
 HOECHST SCHERING AGREVO GMBH Standard company
 Other publications from HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (AGRE)...
 HOECHST SCHERING AGREVO GMBH Standard company
 Other publications from HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (AGRE)...
 HOECHST-SCHERING AGREVO GMBH Standard company
 Other publications from HOECHST-SCHERING AGREVO GMBH (AGRE)...



Inventor: BAUER K; BAYER K; BIERINGER H; BIERINGER H H; LOTHAR W; WILLMS L;

Accession/ Update: 1995-131711 / 200525

IPC Code: A01N 25/32 ; A01N 43/72 ; C07D 0/00 ; C07D 261/002 ; C07D 261/02 ; C07D 261/04 ; A01N 43/072 ; A01N 43/80 ; C07D 261/10 ; C07D 413/04 ; C07D 413/06 ;

Derwent Classes: C02:

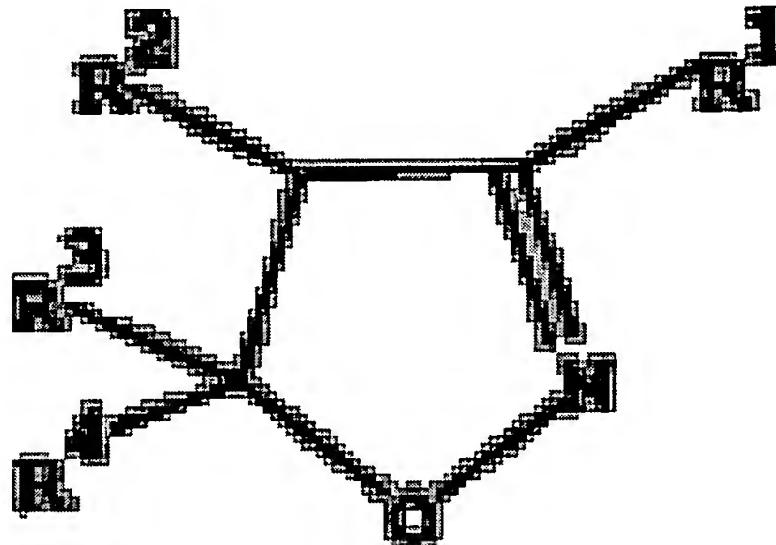
Manual Codes: C05-B01B(Si organic) , C06-D02(Quinoline) , C07-H(Mononuclear heterocyclics [general]) , C14-M01E(Pesticide/herbicide antidote) , C14-U02(Soil fumigants, seed protectants and sterilants, plant protectants)

Derwent Abstract: (DE4331448A) Substd. isoxazoline cpds. of formula (I), and their salts, are new. R1 = C(O)R, C(S)R, CN, C(YR6)(ZR5)(R), C(=NR7)R, C(T)-Q-(AiXi)q-R or C(T)-Q-Rt; R2 = H, halo, or 1-8C alkyl, 3-8C cycloalkyl, 2-8C alkenyl(oxy), 2-8C alkynyl(oxy), 1-18C alkoxy, 1-18C alkylthio or 2-8C alkenylthio (each opt. substd. by one or more halo, NO₂, CN, OV or OCOV), or 1-8C alkoxy-carbonyl; R3, R4 = 1-30C aliphatic, 1-30C araliphatic, 1-30C heteroaraliphatic, aromatic or heteroaromatic residue (each opt. substd.); R = H, or an aliphatic, aromatic, heteroaromatic, araliphatic or heteroaraliphatic residue (contg. 1-30C and opt. substd.); Rt = COR, CSR, NrfRg, N=CRhRi or SiRaRbRc; Rf, Rg, Rh, Ri = H, V, 2-4C alkenyl, 2-4C alkynyl, benzyl, or opt. substd. phenyl; or NrfRg = (opt. V-substd.) 5-6 membered heterocycle opt. contg. 1 or 2 additional heteroatoms (N, O and S); Ra, Rb, Rc = V, 2-4C alkenyl, 2-4C alkynyl, or opt. substd. phenyl; Y, Z = O, S, SO, SO₂ or NRe; Re, R5, R6 = 1-6C alkyl, 2-6C alkenyl, 2-6C alkynyl or (1-4C alkyl)carbonyl (each opt. substd. by one or more Rm), CHO, SiRaRbRc, H or Rk; or R5+R6 = a 2-4C alkylene or 2-4C alkenylene chain (opt. substd. by 1-2 Me, Et, OMe, EtO or halo); Rk = 3-8C cycloalkyl, 3-8C cycloalkenyl, 3-7C membered heterocycl, aryl, heteroaryl or arylcarbonyl (all opt. substd. by one or more Rm); Rm = halo, 1-8C haloalkoxy, NO₂, CN, OH, 1-8C alkoxy (in which one or more CH₂ gps. may be replaced by O), 1-8C alkylthio, 1-6C alkylsulphonyl, 2-8C alkenylthio, 2-8C alkynylthio, 2-8C alkenyloxy, 2-8C alkynyoxy, NH₂, NHV, N(V)2, 3-7C cycloalkyl or 3-7C cycloalkyloxy); R7 = H, V, 2-4C alkenyl, 2-4C alkynyl, 6-12C aryl, heteroaryl, benzyl, OV, acyloxy, OH, NHCONH₂, NHCSNH₂, NHV, N(V)2, NH-acyl,

NHSO₂V, or 6-12C aryloxy, heteroaryloxy, NH-SO₂aryl or NH-aryl (these four opt. ring substd. by one or more halo, NO₂, V, VO, 1-4C haloalkyl or 1-4C haloalkoxy); T = O, S, NR₈, N-OR₈ or N-O-acyl; Q = O or S; q = 0-4; i (sic) = 1 to q; Xi = O, S, NR₉ or N-(AiXi)q-R (sic); Ai = opt. substd. 1-6C alkylene, 2-6C alkenylene, 2-6C alkynylene, 3-6C cycloalkylene, 3-6C cycloalkenylene, heterocyclene, arylene or heteroarylene; R₈, R₉ = H, V, 2-4C alkenyl, 2-4C alkynyl, 3-6C cycloalkyl, aryl, 3-6C cycloalkenyl, heterocycl or heteraryl; V = 1-4C alkyl.

Use - (I) are capable of protecting crops (such as grains, rice, corn, soya bean, sugar beet, etc.) from side effects caused by plant protection agents such as pesticides (insecticides or fungicides), or esp. herbicides. (I) may be applied before, after, or together with, the plant protection agent.

Images:



Dwg.0/0, Dwg.0/0

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<input checked="" type="checkbox"/> DE4331448A1 *	1995-03-23	199518	27	German	C07D 261/04
	Local appls.: DE1993004331448 Filed:1993-09-16 (93DE-4331448)				
<input checked="" type="checkbox"/> RU2241705C2 =	2004-12-10	200508		English	C07D 261/04
	Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897) RU1996000107881 Filed:1994-09-08 (96RU-0107881) WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)				
<input checked="" type="checkbox"/> CZ0294209B6 =	2004-10-13	200469		English	A01N 25/32
	Local appls.: Previous Publ. CZ09600806 (CZ 9600806) Based on WO09507897 (WO 9507897) WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008) CZ1996000000806 Filed:1994-09-08 (96CZ-0000806)				
KR0419693B =	2004-07-27	200474		English	C07D 261/04
	Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897) Previous Publ. KR96004865 (KR 96004865) KR1996000701351 Filed:1996-03-15 (96KR-0701351) WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)				
<input checked="" type="checkbox"/> HU0222912B1 =	2003-12-29	200413		English	C07D 261/04
	Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897) Previous Publ. HU00074121 (HU 74121) HU199600000661 Filed:1994-09-08 (96HU-0000661) WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)				
<input checked="" type="checkbox"/> CN1092189C =	2002-10-09	200525		English	C07D 261/04
	Local appls.: CN1994000193798 Filed:1994-09-08 (94CN-0193798)				
<input checked="" type="checkbox"/> ES2169086T3 =	2002-07-01	200253		Spanish	C07D 261/04

Local appls.: Based on EP00719261 (EP 719261)
EP1994000927589 Filed:1994-09-08 (94EP-0927589)

DE59409995G = 2002-01-17 200206 German C07D 261/04

Local appls.: Based on EP00719261 (EP 719261)
Based on WO09507897 (WO 9507897)
DE1994000509995 Filed:1994-09-08 (94DE-0509995)
EP1994000927589 Filed:1994-09-08 (94EP-0927589)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)

EP0719261B1 = 2001-12-05 200203 39 German C07D 261/04

Des. States: (R) AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL SE

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)
EP1994000927589 Filed:1994-09-08 (94EP-0927589)

MX0194280B = 1999-11-26 200106 Spanish C07D 261/002

Local appls.: MX199400007104 Filed:1994-09-14 (94MX-0007104)

IL0110966A = 1999-06-20 199937 English C07D 261/04

Local appls.: IL1994000110966 Filed:1994-09-14 (94IL-0110966)

AU0701332B = 1999-01-28 199916 English C07D 261/04

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
Previous Publ. AU09476958 (AU 9476958)
AU1994000076958 Filed:1994-09-08 (94AU-0076958)

TW0327596A = 1998-03-01 199831 XX_XX A01N 25/32

Local appls.: TW1994000108165 Filed:1994-09-05 (94TW-0108165)

PH0030692A = 1997-09-16 200157 English C07D 261/02

Local appls.: PH1994000048987 Filed:1994-09-14 (94PH-0048987)

JP09504007T2 = 1997-04-22 199726 72 English C07D 261/04

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)
JP1995000508971 Filed:1994-09-08 (95JP-0508971)

BR9407634A = 1997-01-28 199711 PT_BR C07D 261/04

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
BR1994000007634 Filed:1994-09-08 (94BR-0007634)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)

HU0074121T = 1996-11-28 199712 English C07D 261/04

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)
HU199600000661 Filed:1994-09-08 (96HU-0000661)

CN1133038A = 1996-10-09 199802 English C07D 261/04

Local appls.: CN1994000193798 Filed:1994-09-08 (94CN-0193798)

EP0719261A1 = 1996-07-03 199631 German C07D 261/04

Des. States: (R) AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL SE

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)
EP1994000927589 Filed:1994-09-08 (94EP-0927589)
WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)

CZ9600806A3 = 1996-06-12 199631 English C07D 261/04

Local appls.: CZ199600000806 Filed:1994-09-08 (96CZ-0000806)

US5516750 = 1996-05-14 199625 16 English A01N 43/72

Local appls.: US1994000306110 Filed:1994-09-14 (94US-0306110)

ZA9407120A = 1995-06-28 199532 59 English C07D 0/00

Local appls.: ZA1994000007120 Filed:1994-09-15 (94ZA-0007120)

AU9476958A = 1995-04-03 199529 English C07D 261/04

Local appls.: Based on WO09507897 (WO 9507897)

AU1994000076958 Filed:1994-09-08 (94AU-0076958)

WO9507897A1 = 1995-03-23 199518 63 English C07D 261/04

(N) AM AU BB BG BR BY CA CN CZ FI GE HU JP KG KP KR KZ LK LT LV MD MG MN NO

Des. States: NZ PL RO RU SI SK TJ TT UA UZ VN

(R) AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC MW NL OA PT SD SE

Local appls.: WO1994EP0003008 Filed:1994-09-08 (94WO-EP03008)

INPADOC

Legal Status:

[Show legal status actions](#)

First Claim:

[Show all claims](#)

1. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin

R¹ einen Rest der Formel oder worin R, R^T, R□, R□, R□ Y, T, Z, O, A_i, X_i und q wie weiter unten definiert sind,

R² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl substituiert ist, oder (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist, oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der unsubstituiert oder substituiert ist, R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist,

R^T einen Rest der Formel -CO-R, -CS-R, -NR^fR^g, -N=CR^hRⁱ oder, SiR^aR^bR^c, wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,

Y, Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationstufen, oder -NR^e, wobei R^e analog R□ oder R□ definiert ist,

R□, R□ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-

Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl,

wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁-C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano,

Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-

Alkinylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy

sowie Amino, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl oder SiR^aR^bR^c, worin R^e, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder

C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Heterocycl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl,

wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁–C₈-Alkyl, Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkinylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder R₁, R₂ gemeinsam eine C₂–C₄-Alkylen-kette oder C₂–C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist, sowie R₃ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, C₆–C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C₁–C₄-Alkoxy, Acyloxy, Hydroxy, –NH–CO–NH₂, –NH–CS–NH₂, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, –NH-Acyl, –NHSO₂–(C₁–C₄-alkyl), C₆–C₁₂-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH–SO₂-Aryl oder NH-Aryl, worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Haloalkyl und (C₁–C₄)-Haloalkoxy substituiert ist, T O, S, NR₁, N–OR₂ oder N–O-Acyl, Q O oder S, q eine ganze Zahl von 0 bis 4, i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat, X_i unabhängig voneinander O, S, NR₁, N–(A_i–X_i–)q–R₃ A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁–C₆-Alkylen, C₂–C₆-Alkenylen, C₂–C₆-Alkinylen, C₃–C₆-Cycloalkylen, C₃–C₆-Cycloalkenylen, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und R₁, R₂ unabhängig voneinander H, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₃–C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclen, Aryl oder Heteroaryl bedeuten.

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
DE1993004331448	1993-09-16	Substituierte Isoxazoline, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener

Citations:

PDF	Patent	Original Title
	EP0509433	PLANT PROTECTING AGENTS CONTAINING ISOXAZOLINES OR ISOTHIAZOLINES, NEW ISOTHIAZOLINES AND ISOXAZOLINES AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION
	JP05213909	ISOXAZOLE DERIVATIVE
	WO9108202	ISOXAZOLINES, METHOD OF PREPARATION THEREOF, AND THEIR USE AS PLANT-PROTECTION AGENTS
		Msg: 5.Jnl.Ref

Related Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1995-060802	C		
1 item found			

Title Terms:

NEW THIO CARBONYL THIO ACID CYANO ISOXAZOLINE DERIVATIVE USEFUL ANTIDOTE PEST PHYTOTOXIC COMPOUND HERBICIDE

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches: [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003



Copyright © 1997-2005 The Thomson Corp

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 31 448 A 1

⑮ Int. Cl. 6:
C 07 D 261/04

C 07 D 413/04
A 01 N 43/80
A 01 N 25/32
// (C07D 413/04,
261:06)C07D 319:06,
317:32,213:60,333:26
(A01N 43/80,
39:02)A01N 43:40,
43:60,43:74,47:36,
37:18,47:10,43:50,
35:10,37:06,43:90,
37:10,41:10,43:54,
57:10,A01G 13/00

DE 43 31 448 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 43 31 448.1
⑯ Anmeldetag: 16. 9. 93
⑯ Offenlegungstag: 23. 3. 95

⑯ Anmelder:

Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

⑯ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

⑯ Substituierte Isoxazoline, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung
als Safener

DE 43 31 448 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Viele Herbizide sind nicht voll verträglich (selektiv) mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb manchmal überhaupt nicht oder nur in solch geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit gegen die Schadpflanzen nicht gewährleistet ist. So können beispielsweise viele Herbizide der weiter unten genannten Stoffklassen (A) bis (K) nicht ausreichend selektiv in Mais, Reis oder in Getreide eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation dieser Herbizide treten phytotoxische Nebenwirkungen an den Kulturpflanzen auf, und es ist wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu vermeiden oder zu verringern.

Es ist bereits bekannt, Herbizide in Kombination mit Verbindungen einzusetzen, welche die Phytotoxizität der Herbizide bei Kulturpflanzen reduzieren, ohne die herbizide Wirkung gegen die Schadpflanzen entsprechend zu reduzieren. Solche Kombinationspartner werden "Safener" oder "Antidots" genannt.

Aus EP-A-509 433 ist die Verwendung von 5-Phenylisoxazolin- und 5-Phenylisothiazolin-3-carboxylderivaten als Safener für Herbizide aus der Reihe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, Phenoxyphenoxy-alkancarbonsäurederivate, Sulfonylharnstoffe etc. bekannt.

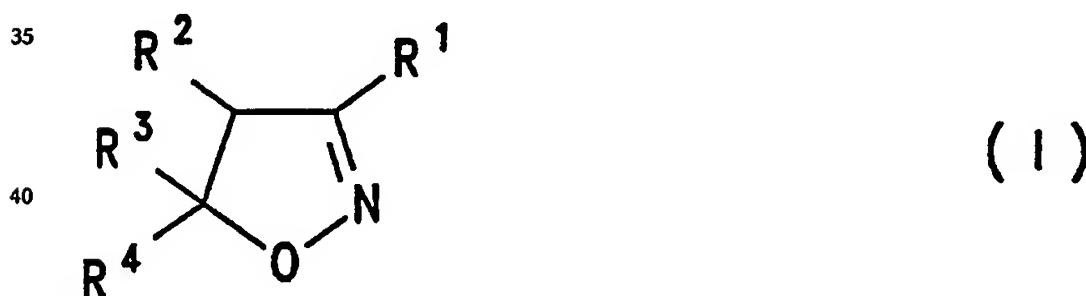
In EP-A-520 371 werden u. a. 5-Alkylisoxazolin- und -isothiazolin-3-carboxylderivate als Safener für verschiedene Herbizidklassen genannt.

WO 92/03053 beschreibt die Verwendung von substituierten 3-Aryl-isoxazolin- und -isothiazolin-5-carboxylderivaten als Safener für diese Herbizide. In WO 91/18907 werden silylsubstituierte Isoxazoline, Isoxazole, Isothiazoline und Isothiazole als pflanzenschützende Mittel beschrieben.

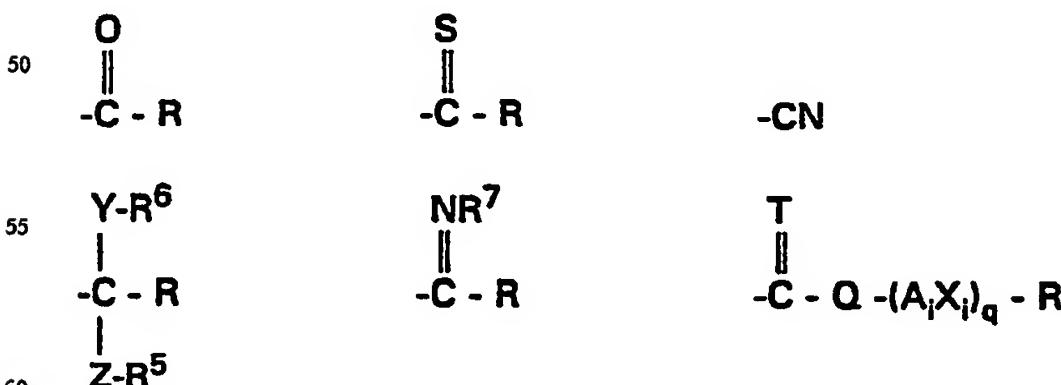
WO 91/08202 schließlich beschreibt 5-Benzyl-substituierte Isoxazolinderivate mit pflanzenschützenden Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise Verbindungen aus der Gruppe von 5,5-disubstituierten Isoxazolinderivaten der nachstehenden Formel (I) hervorragend dazu eignen, Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, insbesondere Herbiziden, zu schützen.

Diese Isoxazoline, welche zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien geeignet sind, entsprechen der Formel (I),



worin
R¹ einen Rest der Formel



oder



worin R, R^T, R⁵, R⁶, R⁷ Y, T, Z, O, A_i, X_j und q wie weiter unten definiert sind,
 R² Wasserstoff, Halogen, C₁—C₁₈-Alkyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl, C₂—C₈-Alkinyl, C₁—C₁₈-Alkoxy,
 C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₁—C₁₈-Alkylthio, C₂—C₈-Alkenylthio, wobei jeder der letztgenannten
 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano,
 C₁—C₄-Alkoxy und (C₁—C₄-Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, oder (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonyl,
 R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1
 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist,
 beispielsweise einen Rest C₁—C₁₈-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl oder C₂—C₈-Alkinyl, oder einen
 aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der unsubstituiert oder substituiert ist, beispielsweise einen unsub-
 substituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylrest, vorzugsweise einen Rest der Formel

5

10



15

20

worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano,
 Nitro, Amino oder C₁—C₈-Haloalkyl, C₁—C₈-Haloalkoxy, C₁—C₈-Alkyl, C₁—C₈-Alkoxy, Mono-(C₁—C₄-al-
 kyl)-amino, Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino, C₁—C₈-Alkylthio oder C₁—C₈-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenann-
 ten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene
 Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁—C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁—C₈-Alkoxy
 und C₁—C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt
 sind, und C₁—C₈-Alkylthio, C₁—C₆-Alkylsulfinyl, C₁—C₆-Alkylsulfonyl, C₂—C₈-Alkenylthio, C₂—C₈-Alkinylthio,
 C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₃—C₇-Cycloalkyl, C₃—C₇-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁—C₄-al-
 kyl)-amino und (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, und vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, C₁—C₆-Ha-
 loalkyl, wie Trifluormethyl, C₁—C₆-Haloalkoxy, wie Difluormethoxy, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₆-Al-
 kylthio, C₁—C₆-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino, (C₁—C₂-Alkyl)-amino, Di-(C₁—C₂-alkyl)-amino oder Cyano bedeu-
 ten und

25

30

35

40

45

50

55

60

65

o eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, ist,

oder vorzugsweise einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl,
 Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils
 unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise ein bis drei der genannten Reste U substituiert ist,
 R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphati-
 schen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen
 substituiert ist, beispielsweise R einen Rest Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkyl, C₃—C₁₂-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl
 oder C₂—C₈-Alkinyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl,

wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere
 Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C₁—C₈-Alkyl, letzteres nur für den Fall
 cyclischer Reste, C₁—C₈-Haloalkyl' C₁—C₈-Alkoxy, C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₁—C₈-Haloal-
 koxy, C₁—C₈-Alkylthio, C₂—C₈-Alkenylthio, C₂—C₈-Alkinylthio, C₃—C₇-Cycloalkyl, C₃—C₇-Cycloalkoxy, Reste
 der Formeln —NR'R'' und —CO—NR'R'' und —O—CO—NR'R'',

wobei R' und R'' in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₈-Alkyl,
 C₂—C₈-Alkenyl, C₂—C₈-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-A-
 tom einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S
 enthalten und durch C₁—C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten,

sowie (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonyl, (C₁—C₈-Alkoxy)-thiocarbonyl, (C₂—C₈-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₁—C₈-Alkyl-
 thio)-carbonyl, (C₂—C₈-Alkenylthio)-carbonyl, (C₂—C₈-Alkinylthio)-carbonyl, (C₂—C₈-Alkinyloxy)-carbonyl,
 Formyl, (C₁—C₈-Alkyl)-carbonyl, (C₂—C₈-Alkenyl)-carbonyl, (C₂—C₈-Alkinyl)-carbonyl, C₁—C₄-Alkylimino,
 C₁—C₄-Alkoxyimino, (C₁—C₈-Alkyl)-carbonylamino, (C₂—C₈-Alkenyl)-carbonylamino, (C₂—C₈-Alkinyl)-car-
 bonylamino, (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonylamino, (C₂—C₈-Alkenyloxy)-carbonylamino, (C₂—C₈-Alkinyloxy)-carbo-
 nylamino, (C₁—C₈-Alkyl)-amino-carbonylamino, (C₁—C₆-Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Ha-
 logen, NO₂, C₁—C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, und (C₂—C₆-Alkenyl)-car-
 bonyloxy, (C₂—C₆-Alkinyl)-carbonyloxy, (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonyloxy, (C₂—C₈-Alkenyloxy)-carbonyloxy,
 (C₂—C₈-Alkinyloxy)-carbonyloxy, C₁—C₈-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁—C₆-alkoxy, Phenyl-(C₁—C₆-al-
 koxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁—C₆-alkoxy, Phenoxy-(C₁—C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy carbonyl, Phe-
 nylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁—C₆-alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C₁—C₆-alkyl)-carbo-
 nyloxy,

wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der
 Gruppe Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Haloalkyl, C₁—C₄-Haloalkoxy und Nitro substituiert
 sind.

und Reste der Formeln —SiR'₃, —O—SiR'₃, (R')₃Si—C₁—C₆-alkoxy, —CO—O—NR'₂, —O—N=CR'₂,
 —N=CR'₂, —O—NR'₂, —CH(OR')₂ und —O—(CH₂)_m—CH(OR')₂,

- worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₂–C₆-Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten,
- 5 und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R''O—CHR''CH(OR'')—C₁—C₆-alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl oder zusammen eine C₁–C₆-Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeuten, substituiert ist,
- R^T einen Rest der Formel —CO—R, —CS—R, —NR^fR^g, —N=CR^hRⁱ oder SiR^aR^bR^c,
- 10 wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁–C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,
- 15 Y, Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen, vorzugsweise S, SO oder SO₂, oder —NR^e, wobei R^e analog R^s oder R^t definiert ist, R^s, R^t gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkinyl oder (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyl,
- 20 wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkinylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder
- 25 Formyl oder SiR^aR^bR^c, worin R^e, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C₃–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₈-Cycloalkenyl, Heterocycl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl,
- 30 wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁–C₈-Alkyl, Halogen, C₁–C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁–C₈-Alkoxy und C₁–C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁–C₈-Alkylthio, C₁–C₆-Alkylsulfonyl, C₂–C₈-Alkenylthio, C₂–C₈-Alkinylthio, C₂–C₈-Alkenyloxy, C₂–C₈-Alkinyloxy, C₃–C₇-Cycloalkyl, C₃–C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder
- 35 R^s, R^t gemeinsam eine C₂–C₄-Alkylen-kette oder C₂–C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist, R⁷ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, C₆–C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C₁–C₄-Alkoxy, Acyloxy, wie (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyloxy und unsubstituiertes und substituiertes Phenylcarbonyloxy, oder Hydroxy, —NH—CO—NH₂, —NH—CS—NH₂, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, —NH-Acyl, —NHSO₂—(C₁–C₄-alkyl), C₆–C₁₂-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH—SO₂-Aryl oder NH-Aryl, wobei Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Haloalkyl und (C₁–C₄)-Haloalkoxy substituiert ist,
- 40 T O, S, NR⁸, N—OR⁸ oder N—O-Acyl, Q O oder S,
q eine ganze Zahl von 0 bis 4,
i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,
- 45 X_i unabhängig voneinander O, S, NR⁹, N—(A_i—X_i—)_q—R
A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁–C₆-Alkylen, C₂–C₆-Alkenylen, C₂–C₆-Alkinylen, C₃–C₆-Cycloalkylen, C₃–C₆-Cycloalkenyl, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und R⁸, R⁹ unabhängig voneinander H, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₃–C₆-Cycloalkenyl, Heterocycl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten.
- 50 In der Formel (I) und im folgenden können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die Kohlenstoffgerüste mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.
- 55 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist

z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃. Entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise die den genannten Arylresten entsprechenden Oxy-Reste, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl bzw. Heteroaryl in Heteroaryloxy bedeutet beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc.

Substituiertes Aryl bzw. Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy bzw. substituierte bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise ein oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, Mono- und Dialkylamino, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten mit C-Atomen solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2, bevorzugt sind. Bevorzugt sind dabei in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, C₁–C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₁–C₄-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C₁–C₄-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C₁–C₄-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z. B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Halogenalkyl, (C₁–C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein drei- bis siebengliedriger wie oben beschriebener heterocyclischer Rest ist vorzugsweise von Benzol abgeleitet, wovon mindestens ein CH durch N und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Paare durch NH, S und/oder O ersetzt sind. Der Rest kann benzokondensiert sein. Er ist gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert und wird dann auch als Heterocyclyl bezeichnet. Es kommen insbesondere Reste wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Dioxolanyl, Pyrazolyl, Morpholyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Indolyl, Chinolinyl, Pyrimidyl, Azepinyl, Triazolyl, Thienyl und Oxazolyl in Frage.

Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie (C₁–C₄-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z. B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder Alkyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl und andere Reste von organischen Säuren.

Manche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel (I) umfaßt.

Die Verbindungen der Formel (I), welche von Carbonsäuren abgeleitet sind, können Salze bilden, bei denen der Rest R durch ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeigneten Kations ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkalosalze (Na,K) oder Erdalkalosalze, aber auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen sowie Salze, die als Kationen Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten.

Als Salzbildner eignen sich besonders Metalle und organische Stickstoffbasen, vor allem quartäre Ammoniumbasen. Hierbei kommen als zur Salzbildung geeignete Metalle Erdalkalimetalle, wie Magnesium oder Calcium, vor allem aber Alkalimetalle in Betracht, wie Lithium und insbesondere Kalium und Natrium.

Beispiele für zur Salzbildung geeignete Stickstoffbasen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls am Kohlenwasserstoffrest hydroxylierte Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morphin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin sowie Methanolamin, Ethanamin, Propanolamin, Dimethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Beispiele für quartäre Ammoniumbasen sind Tetraalkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C₁–C₆-Alkylgruppen sind, wie das Tetramethylammoniumkation, das Tetraethylammoniumkation oder das Trimethylethylammoniumkation, sowie weiterhin das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triethylbenzylammoniumkation und das Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumkation.

Besonders bevorzugt als Salzbildner sind das Ammoniumkation und Di- sowie Trialkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituierte (C₁–C₆)-Alkylgruppen darstellen, wie beispielsweise das Dimethylammoniumkation, das Trimethylammoniumkation, das Triethylammoniumkation, das Di-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation und das Tri-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin R² Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₃–C₆-Cycloalkyl und mindestens einer der Reste R³ und R⁴ einen Rest der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

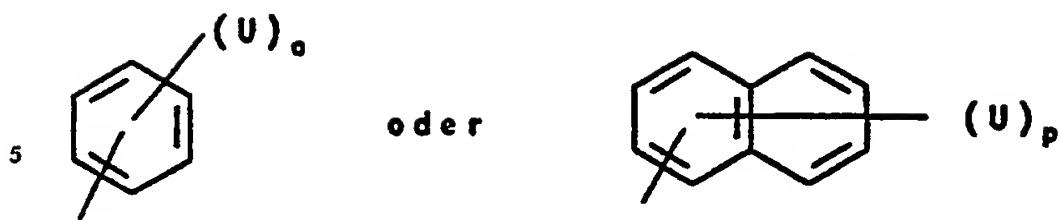
45

50

55

60

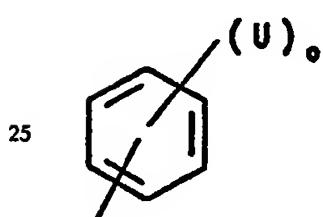
65



worin

- 10 (U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Haloalkoxy, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Mono-(C₁–C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, C₁–C₄-Alkylthio oder C₁–C₄-Alkylsulfonyl bedeuten,
o eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und
15 p eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder
R³, R⁴ unabhängig voneinander einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.
Besonders bevorzugt sind beide Reste R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Reste der Formel

20



- 30 wobei U und o die vorstehend genannten Bedeutungen haben.
Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin R Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, C₄–C₇-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl oder C₂–C₈-Alkinyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl ist,

35 wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C₁–C₄-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₂–C₄-Alkenyloxy, C₂–C₄-Alkinyloxy, C₁–C₄-Haloalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₂–C₄-Alkenylthio, C₂–C₄-Alkinylthio, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₅–C₆-Cycloalkoxy, Amino, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, (C₁–C₆-Alkoxy)-carbonyl, Reste der Formeln –SiR'₃, –O–NR'₂, –O–N = CR'₂, –N = CR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂–C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist,

40 bedeutet, oder
Verbindungen, worin R^T einen Rest der Formel –CO–R, –NR^fR^g oder –N=CR^hRⁱ, wobei R, R^f, R^g, R^h und Rⁱ die genannten Bedeutungen haben, bedeutet.

45 Vorzugsweise bedeutet R Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₂–C₈-Alkenyl oder C₂–C₈-Alkinyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C₁–C₄-Alkoxy, C₂–C₄-Alkenyloxy, C₂–C₄-Alkinyloxy, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₅–C₆-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino, Reste der Formeln –SiR'₃, –O–N = CR'₂, –N = CR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₂-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C₂–C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist.

50 R^T bedeutet vorzugsweise –CO–R, wobei R die genannte Bedeutung hat, oder –NR^fR^g oder –N=CR^hRⁱ, worin R^f, R^g unabhängig voneinander H, CC-Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morphin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imidazol-1-yl, bzw.

55 R^h, Rⁱ unabhängig voneinander H, C₁–C₂-Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl, C₅–C₆-Cycloalkyl oder C₅–C₆-Cycloalkenyl bedeuten, sowie solche Verbindungen, worin

60 R⁷ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxy, NH–CO–NH₂, –NH-Aryl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeutet.

Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin T O, S oder NR⁸, vorzugsweise O oder NR⁸,

65 Q O oder S, vorzugsweise O,
q eine ganze Zahl von 0 bis 4,
i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,
X_i unabhängig voneinander O, S, NR⁹, N–(A_iX_i–)_q–R

A; unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₁–C₄-Alkylen, C₂–C₄-Alkenylen, C₅–C₆-Cycloalkylen, vorzugsweise C₁–C₄-Alkylen,
R⁸, R⁹ unabhängig voneinander H, C₁–C₄-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₂–C₄-Alkinyl oder C₅–C₆-Cycloalkyl bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide-, Reis-, Mais-, Sojabohnen- oder Zuckerrübenpflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) bzw. deren Salz vor, nach oder gleichzeitig mit den jeweiligen Wirkstoffen auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird. 5

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden. 10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) und deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II) 15



worin R², R³ und R⁴ die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit einem Nitriloxid der Formel (III)



worin R¹ die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

Die Umsetzung wird beispielsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise unpolare bis wenig polare organische Lösungsmittel, z. B. Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF). 25

Die Ausgangsverbindungen der Formel (II) und (III) sind literaturbekannt (vgl. J. Org. Chem. 25, 1160 (1960); J. Am. Chem. Soc. 46, 791 (1924) und dort genannte Zitate) oder lassen sich analog den bekannten Verbindungen herstellen. Die Nitriloxide der Formel (III) werden in der Regel in situ aus 2-Halogeno-2-hydroximinoessigsäure(derivaten) unter Einwirkung von Basen hergestellt und direkt mit schon in der Reaktionsmischung enthaltender Verbindung der Formel (II) umgesetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von –15°C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels, insbesondere bei Raumtemperatur, durchgeführt. 30

Im folgenden sind mit Verbindungen der Formel (I) auch deren Salze eingeschlossen, sofern keine genauere Definition gegeben ist.

Verbindungen der Formel (I) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden, die beim Einsatz dieser Wirkstoffe in Nutzpflanzenkulturen auftreten, und können deshalb in üblicher Weise als Antidote oder Safener bezeichnet werden. 35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können zur gemeinsamen Anwendung mit Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit den Wirkstoffen ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Wirkstoffe bei Kulturpflanzen zu reduzieren oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Wirkstoffe gegen Schadpflanzen bzw. Schadinsekten oder Schadpilze zu beeinträchtigen. Dabei können auch Schädigungen, welche durch die Anwendung mehrerer Pflanzenschutzmittel entstehen, z. B. durch mehrere Herbizide oder durch Herbizide in Kombination mit Insektiziden oder Fungiziden, wesentlich reduziert oder völlig aufgehoben werden. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden. 40

Insektizide, die allein oder gemeinsam mit Herbiziden Pflanzenschädigungen verursachen können, sind beispielweise folgende: 45

Insektizide Präparate wie Organophosphate z. B. Terbufos (®Counter), Fonofos (®Dyfonate), Phorate (®Thimet), Chlorpyrifos (®Reidan) und andere verwandte Wirkstoffe; insektizide Carbamate wie z. B. Carbofuran (®Furadan) und andere; sowie Pyrethroid-Insektizide wie z. B. Tefluthrin (®Force), Deltamethrin (®Decis) und Tralomethrin (®Scout) und andere; sowie andere insektizide Mittel mit andersartigem Wirkungsmechanismus. 50

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen mittels Verbindungen der Formel (I) herabgesetzt werden können, sind z. B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benztiazolyloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidyloxy-pyridincarbonsäure-derivate, Pyrimidyloxy-benzoësäure-derivate, Sulfonylharnstoffe, Triazolopyrimidin-sulfonamid-derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy carbonsäureester und -salze, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone sowie Herbizide, die gemeinsam mit ALS-Hemmstoffen (Acetolactat-Synthase-Hemmstoffen) zur Erweiterung des Wirkungsspektrums eingesetzt werden, z. B. Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Bromoxynil, Dicamba und andere Blattherbizide. 55

Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

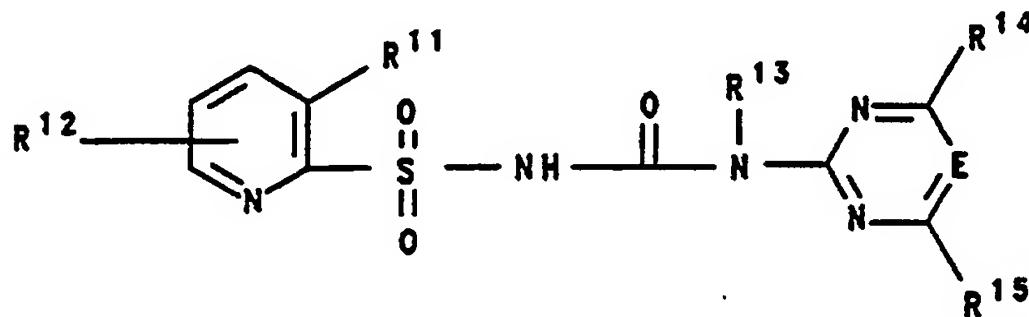
A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy carbonsäure-(C₁–C₄)alkyl-, (C₂–C₄)alkenyl- und (C₃–C₄)alkinylester wie 65

A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

- 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-26 01 548),
 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),
 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
 A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),
 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester(Fluazifop butyl),
 A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61(1985)),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Pro-paquizafop u Ester),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und
 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxypropionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730),
 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727),
 B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z. B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkyl, Alkylsulfonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise
 B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),
 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),
 1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-me-thyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),
 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfo-nyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),
 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jodphenylsulfonyl)-harnstoff (s. WO 92/13845)
 B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B. 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),
 B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazo-sulfuron-methyl),
 3-Chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (s. EP 282613),
 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC 330, s. Brighton Crop Prot. Conference — Weeds — 1991, Vol. 1,45 ff.),
 B4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-01 31 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990, Sonder-heft XII, 489—497),
 B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.
 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Ni-cosulfuron),
 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4, 6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX—E 9636, s.

Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1989, S. 23 ff.), Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



5

10

15

worin
E CH oder N vorzugsweise CH,
R¹¹ Iod oder NR¹⁶R¹⁷,

R¹² H, Halogen, Cyano, C₁—C₃-Alkyl, C₁—C₃-Alkoxy, C₁—C₃-Haloalkyl, C₁—C₃-Haloalkoxy, C₁—C₃-Alkylthio, (C₁—C₃-Alkoxy)-C₁—C₃-alkyl, (C₁—C₃-Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C₁—C₃-alkyl)-amino, C₁—C₃-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂—NR^aR^b oder CO—NR^aR^b, insbesondere H,

R^a, R^b unabhängig voneinander H, C₁—C₃-Alkyl, C₁—C₃-Alkenyl, C₁—C₃-Alkinyl oder zusammen —(CH₂)₄—, —(CH₂)₅— oder (CH₂)₂—O—(CH₂)₂—,

R¹³ H oder CH₃,

R¹⁴ Halogen, C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Alkoxy, C₁—C₂-Haloalkyl, vorzugsweise CF₃, C₁—C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁵ C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder C₁—C₂-Alkoxy, und

R¹⁶ C₁—C₄-Alkyl und

R¹⁷ C₁—C₄-Alkylsulfonyl oder

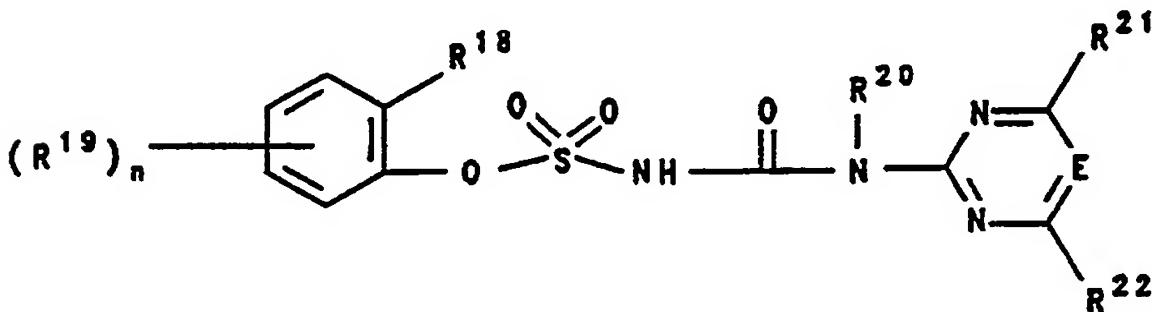
R¹⁶ und R¹⁷ gemeinsam eine Kette der Formel —(CH₂)₃SO₂— oder —(CH₂)₄SO₂ bedeuten, z. B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

B6) Alkoxyphenoxy sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-03425 69 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel

30

35



40

45

worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R¹⁸ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R¹⁹ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylothio oder (C₁—C₃-Alkoxy)-carbonyl vorzugsweise in 6-Position am Phenylring, n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R²⁰ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder C₃—C₄-Alkenyl,

R²¹, R²² unabhängig voneinander Halogen, C₁—C₂-Alkyl, C₁—C₂-Alkoxy, C₁—C₂-Haloalkyl, C₁—C₂-Haloalkoxy oder (C₁—C₂-Alkoxy)-C₁—C₂-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃ bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze, und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus,

50

55

C) Chloracetanilid-Herbizide wie

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloressigsäure-2,6-dimethylanilid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloressigsäureamid (Metazachlor),

60

D) Thiocarbamate wie

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate),

E) Cyclohexandion-Derivate wie

65

- 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester (Alloxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
 2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),
 oder
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),
 F) 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoic acid derivatives or 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroarylcarboxylic acid derivatives such as e.g.
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoic acid and
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoic acid (Imazamethabenz),
 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carboxylic acid (Imazethapyr),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carboxylic acid (Imazaquin),
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carboxylic acid (Imazapyr),
 5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carboxylic acid (Imazethamethapyr),
 G) Triazolo[4,3-d]pyrimidinsulfonamide derivatives, e.g.
 N-(2,6-Difluorophenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamide (Flumetsulam),
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamide,
 N-(2,6-Difluorophenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamide
 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamide,
 N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamide (see also e.g. EP-A-343 752, US-4 988 812),
 H) Benzoylcyclohexane derivatives, e.g.
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dione (SC-0051, see EP-A-137963),
 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dione (see EP-A-274634), 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dione (see WO-91/13548),
 J) Pyrimidinyloxy-pyrimidincarboxylic acid - also Pyrimidinyloxy-benzoic acid derivatives, e.g.
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carboxylic acid ester (EP-A-249 707),
 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carboxylic acid methylester (EP-A-249 707),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoic acid (EP-A-321 846),
 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoic acid-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)-ester (EP-A-472 113)
 and
 K) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphoric acid ester such as S-[N-(4-Chlorophenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphate (Anilofos).

Die obengenannten Herbizide der Gruppen A bis K sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9. Auflage 1991 oder 8. Auflage 1987 oder in "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben. Imazethamethapyr ist aus Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430—438 bekannt.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Hauptanwendungsbereiche für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide, Reis und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfundungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder Imidazolinone sowie mit Herbiziden vom Typ der Phenoxypyrenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarboxylic acid derivatives festzustellen.

Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais sowie Reis nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfundungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide, Mais oder Reis hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurche eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid, insbesondere in Nachauflaufverfahren. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge

einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.V.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.V. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutynaphthalinsulfossaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z. B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel (I) (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemisches und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staufformige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staufformige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußerlichen Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche

Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Staubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talcum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- 10 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 15 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 20 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- 25 e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man
 75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),
 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,
 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,
 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und
 7 Gew.-Teile Kaolin
- 30 mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- 35 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
 25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),
 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
 2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
 1 Gew.-Teile Polyvinylalkohol,
 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
 50 Gew.-Teile Wasser
- 40 auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

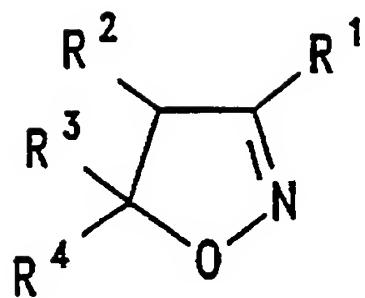
1. 5,5-Diphenyl-2-isxoxazolin-3-carbonsäureethylester

- 50 13,52 g (0,075 mol) 1,1-Diphenylethern und 5,06 g (0,05 mol) Triethylamin werden bei 0°C in 200 ml Ether gelöst, anschließend werden in ca. zwei Stunden 7,58 g (0,05 mol) 2-Chlor-2-hydroximino-essigsäureethylester, gelöst in 100 ml Ether, zugetropft. Nach einstündigem Nachröhren bei Raumtemperatur werden 100 ml H₂O zugegeben und anschließend wird das Gemisch mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wird der Ether abdestilliert und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: n-Heptan:Essigester = 8 : 2) gereinigt. So werden 12,7 g (86% d. Th.) Produkt mit dem Schmelzpunkt 78 bis 81 °C erhalten.
- 55 Die Verbindungen der folgenden Tabelle 1 werden auf analogem Weg zu Beispiel 1 bzw. den weiter oben beschriebenen Methoden erhalten.

Abkürzungen in Tabelle 1:

- 60 i-, s-, t-, c-Alkyl = iso-, sekundär-, tertiar- bzw. cyclo-Alkyl Schmp. = Schmelzpunkt (in °C)

Tabelle 1



(I)

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
2	-COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	122-124°C
3	-COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64-66°C
4	-COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
5	-COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
6	-COO ⁻ Na ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210-212°C (Z)
7	-COO ⁻ N(CH ₃) ₄ ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	116°C (Z)
8	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70°C
9	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
10	-COO-i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
11	-COO-i-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
12	-COO-s-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Öl
13	-COO-C(CH ₃) ₁₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
14	-COO-n-C ₆ H ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
15	-COO-n-C ₈ H ₁₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
16	-COOCH ₂ SCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
17	-COOCH ₂ -CH=CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55-57°C
18	-COOH	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
19	-COOC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

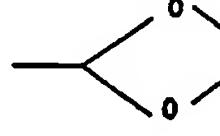
60

65

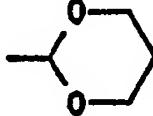
Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
5 20	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
10 21	-COO-n-C ₄ H ₉	Cyclo-C ₃ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
15 22	-COOCH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
20 23	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
25 24	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
30 25	-COO-C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
35 26	-COOC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
40 27	-COOC ₂ H ₅	-S-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
45 28	-COOCH ₃	-CH ₂ COOCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
50 29	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
55 30	-COOC ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
60 31	-COOCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
32	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
33	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
34	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
35	-COOC ₂ H ₅	H	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
36	-COOC ₂ H ₅	H	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
37	-COOC ₂ H ₅	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Öl
38	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Öl
39	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	
40	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	
41	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
42	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	
43	-COOC ₂ H ₅	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
44	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5
45	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	10
46	-COOC ₂ H ₅	H	2,4-DI-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	15
47	-COOC ₂ H ₅	H	3,4-DI-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	20
48	-COOC ₂ H ₅	H	2,5-DI-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	25
49	-COOC ₂ H ₅	H	3,5-DI-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	30
50	-COOC ₂ H ₅	H	2,6-DI-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	35
51	COOC ₂ H ₅	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	40
52	COOC ₂ H ₅	H	4-CN-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	45
53	COOC ₂ H ₅	H	4-COOCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	50
54	COOC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	55
55	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	60
56	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	65
57	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
58	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
59	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
60	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
61	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
62	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
63	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
64	COOC(CH ₃)-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
65	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
66	COOH	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
5 67	COO ⁻ Na ⁺	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
10 68	COO ⁻ K ⁺	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
15 69	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	61
20 70	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	
25 71	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	
30 72	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
35 73	COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	
40 74	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
45 75	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	.
50 76	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
55 77	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
60 78	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
79	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
80	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
81	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₅ H ₉	
82	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
83	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₃ H ₄	
84	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
85	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
86	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
87	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	
88	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₃	
89	-COOC ₂ H ₅	H	Cyclo-C ₆ H ₁₁	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
90	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Pyridyl	

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
91	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	
92	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	4-Pyridyl	
93	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Thienyl	
94	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-Thienyl	
95	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Cl-3-pyridyl	
96	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	6-Cl-3-pyridyl	
97	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
98	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
99	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	3-Pyridyl	
100	-COOH	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	
101	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
102	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
103	-CHO	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
104	-CHO	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
105	-CHO	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
106	-CH(OCH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
107	-CH(OC ₂ H ₅) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
108		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.
5 109		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
10 110	-C(OCH ₃) ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
15 111	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
20 112	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
25 113	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
30 114	-COCl ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
35 115	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
116	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
117	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
118	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
119	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	3-Pyridyl	

C. Biologische Beispiele

- 40 Samen von Weizen, Gerste oder Reis werden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen ausgelegt, im Gewächshaus bis zum 3- bis 4- Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfundungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden im Nachlaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel (I) werden dabei in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3—4 Wochen nach der Behandlung werden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wird. Die Bewertung erfolgt in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.
- 45 Einige Versuchsergebnisse sind in Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt.

50

55

60

65

Tabelle 2

Safenerwirkung in Gerste

Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % HOVU
	0,2	80
H ₁ + Nr. 1	0,2 + 1,25	60
H ₁ + Nr. 2	0,2 + 1,25	60
H ₁ + Nr. 6	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 17	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 4	0,2 + 1,25	20
H ₁ + Nr. 3	0,2 + 1,25	30
H ₁ + Nr. 7	0,2 + 1,25	37

H₁ = Fenoxaprop-P-ethyl

HOVU = Hordeum vulgare (Gerste)

Nr. ... = Safener von Beispiel Nr. ... aus Abschnitt B (Chemische Beispiele)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3
Safenerwirkung in Reis

	Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % ORSA
5	H ₁	0,3	75
10	H ₁ + Nr. 1	0,3 + 1,25	60
15	H ₁ + Nr. 2	0,3 + 1,25	70
20	H ₁ + Nr. 6	0,3 + 1,25	70
25	H ₁ + Nr. 17	0,3 + 1,25	70
30	H ₁ + Nr. 4	0,3 + 1,25	65
	H ₁ + Nr. 3	0,3 + 1,25	20
	H ₁ + Nr. 7	0,3 + 1,25	70

H₂ = Fenoxaprop-P-ethyl

35 ORSA = Oryza sativa (Reis)

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Safenerwirkung in Mais

Produkt Herbizid/Safener	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % ZEMV
H ₂	0,075	70
H ₂ + Nr. 1	0,075 + 1,25	20
H ₂ + Nr. 2	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 6	0,075 + 1,25	50
H ₂ + Nr. 17	0,075 + 1,25	70
H ₂ + Nr. 4	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 3	0,075 + 1,25	40
H ₂ + Nr. 7	0,075 + 1,25	30

H₂ = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff

ZEMV = Zea Mays (Mais)

Beispiel 2

Maispflanzen werden im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4-Blattstadium bzw. bis zum 6-Blattstadium herangezogen und mit einer Tankmischung, bestehend aus einem Herbizid und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), behandelt. Die Präparate werden bei einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha auf die wachsenden Pflanzen gesprüht. 4 Wochen nach Behandlung werden die Pflanzen auf vorhandene Phytotoxizität bonifiziert und das Ausmaß der Schädigung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bestimmt.

Die Versuchsergebnisse, dargestellt in Tabellen 5 und 6, zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen Pflanzenschädigungen sehr wirksam verhindern können.

5 10 15 20 25 30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 5

Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Maispflanzen

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65	Stoffe	Dosis	herbizide Wirkung bei Mais (in %)	
			4-Blattstadium	6-Blattstadium
H ₂	Herbizid/Safener	0,200	77	83
		0,100	70	73
		0,050	63	60
		0,025	33	40
H ₂ + Nr. 1		0,200 0,200	5	10
		0,100 0,100	0	0
		0,050 0,050	0	0
		0,025 0,025	0	0
H ₂ + Nr. 3		0,200 0,200	40	0
		0,100 0,100	20	0
		0,050 0,050	0	0
		0,025 0,025	0	0
H ₂ + Nr. 17		0,200 0,200	20	10
		0,100 0,100	10	0
		0,050 0,050	0	0
		0,025 0,025	0	0
H ₂ + Nr. 6		0,200 0,200	27	30
		0,100 0,100	7	20
		0,050 0,050	0	10
		0,025 0,025	0	0
H ₂ + Nr. 7		0,200 0,200	20	33
		0,100 0,100	0	20
		0,050 0,050	0	0
		0,025 0,025	0	0
H ₂ + Nr. 4		0,200 0,200	20	0
		0,100 0,100	0	0
		0,050 0,050	0	0
		0,025 0,025	0	0

H₂ = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff

Tabelle 6

Wirkung der erfundungsgemäßen Verbindungen an Maispflanzen

5

Stoffe	Dosis	herbizide Wirkung bei Mais (in %)	
Herbizid/Safener	kg AS/ha	4-Blattstadium	6-Blattstadium
H_3	0,200	90	88
	0,100	80	80
	0,050	75	80
	0,025	60	65
$H_3 + \text{Nr. } 3$	0,200 0,200	5	10
	0,100 0,100	0	0
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0
$H_3 + \text{Nr. } 4$	0,200 0,200	10	15
	0,100 0,100	0	10
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0
$H_3 + \text{Nr. } 7$	0,200 0,200	20	25
	0,100 0,100	0	10
	0,050 0,050	0	0
	0,025 0,025	0	0

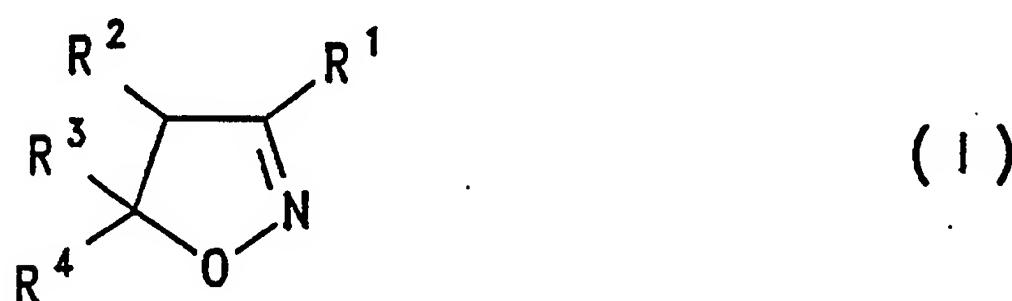
$H_3 = 3\text{-}(4\text{-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl})\text{-}1\text{-}(2\text{-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl})\text{-harnstoff}$

50

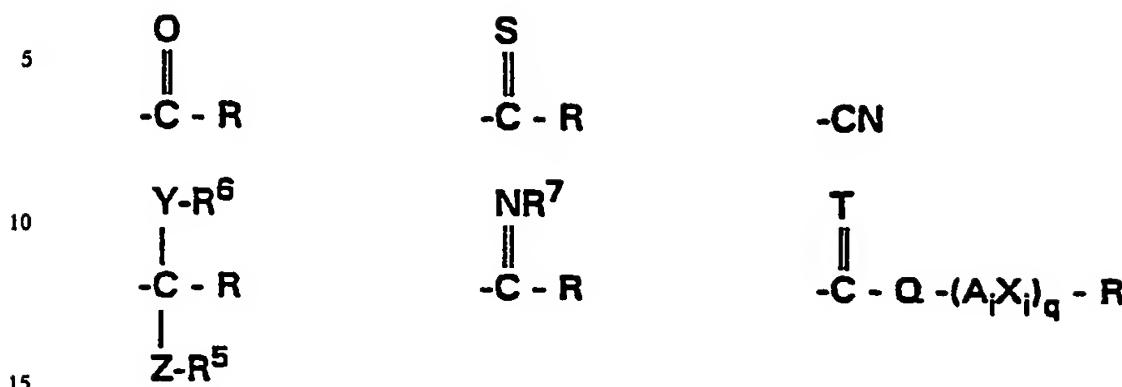
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze,

55



worin

R¹ einen Rest der Formel

oder



25 worin R, R^T, R⁵, R⁶, R⁷, Y, T, Z, O, A_i, X_i und q wie weiter unten definiert sind,
R² Wasserstoff, Halogen, C₁—C₁₈-Alkyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₂—C₈-Alkenyl, C₂—C₈-Alkinyl, C₁—C₁₈-Alkoxy, C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₁—C₁₈-Alkylthio, C₂—C₈-Alkenylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkoxy oder (C₁—C₄-Alkoxy)carbonyl substituiert ist, oder (C₁—C₈-Alkoxy)-carbonyl,

30 R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist, oder
einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der unsubstituiert oder substituiert ist,
35 R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, der unsubstituiert oder mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert ist,
R^T einen Rest der Formel —CO—R, —CS—R, —NR^fR^g, —N=CR^hRⁱ oder, SiR^aR^bR^c,
40 wobei R die genannte Bedeutung hat und R^f, R^g, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R^f und R^g gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C₁—C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und
45 R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkinyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,
Y, Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen, oder —NR^e,
wobei R^e analog R⁵ oder R⁶ definiert ist,
50 R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl, C₂—C₆-Alkenyl, C₂—C₆-Alkinyl, (C₁—C₄-Alkyl)-carbonyl,
wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C₁—C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁—C₈-Alkoxy und C₁—C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁—C₈-Alkylthio, C₁—C₆-Alkylsulfonyl, C₂—C₈-Alkenylthio, C₂—C₈-Alkinylthio, C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₃—C₇-Cycloalkyl, C₃—C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl oder SiR^aR^bR^c,
55 worin R^e, R^b und R^c unabhängig voneinander C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder
C₃—C₈-Cycloalkyl, C₃—C₈-Cycloalkenyl, Heterocycl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl,
60 wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C₁—C₈-Alkyl, Halogen, C₁—C₈-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁—C₈-Alkoxy und C₁—C₈-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht direkt aneinander gebundene CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C₁—C₈-Alkylthio, C₁—C₆-Alkylsulfonyl, C₂—C₈-Alkenylthio, C₂—C₈-Alkinylthio, C₂—C₈-Alkenyloxy, C₂—C₈-Alkinyloxy, C₃—C₇-Cycloalkyl, C₃—C₇-Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino substituiert ist, oder
65 R⁵, R⁶ gemeinsam eine C₂—C₄-Alkylen-kette oder C₂—C₄-Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist, sowie R⁷ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₂—C₄-Alkenyl, C₂—C₄-Alkinyl, C₆—C₁₂-Aryl, Heteroaryl, Benzyl,

C_1-C_4 -Alkoxy, Acyloxy, Hydroxy, $-NH-CO-NH_2$, $-NH-CS-NH_2$, Mono- und Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, $-NH-Acyl$, $-NSO_2-(C_1-C_4$ -alkyl), C_6-C_{12} -Aryloxy, Heteroaryloxy, $NH-SO_2-Aryl$ oder $NH-Aryl$,

worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Haloalkyl und (C_1-C_4) -Haloalkoxy substituiert ist,

$TO, S, NR^8, N-OR^8$ oder $N-O-Acyl$,

QO oder S ,

q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,

X_i unabhängig voneinander O, S, NR^9 , $N-(A_i-X_i)_q-R$

A_i unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_6 -Alkylen, C_2-C_6 -Alkenylen, C_2-C_6 -Alkinylen, C_3-C_6 -Cycloalkylen, C_3-C_6 -Cycloalkenylen, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und

R^8, R^9 unabhängig voneinander H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkinyl,

C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkenyl, Heterocyclen, Aryl oder Heteroaryl bedeuten.

2. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen Rest der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

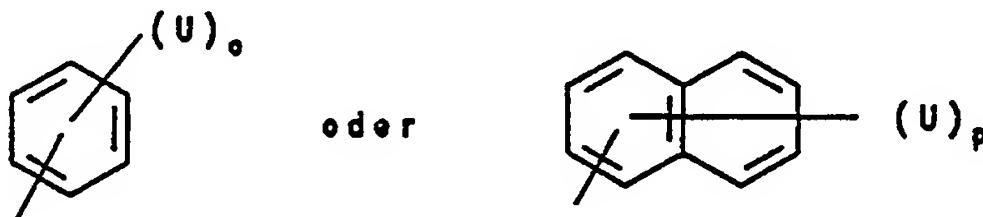
45

50

55

60

65



worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C_1-C_8 -Haloalkyl, C_1-C_8 -Haloalkoxy, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Mono- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, C_1-C_8 -Alkylthio oder C_1-C_8 -Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C_1-C_8 -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1-C_8 -Alkoxy und C_1-C_8 -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, C_1-C_8 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_2-C_8 -Alkenylthio, C_2-C_8 -Alkinylthio, C_2-C_8 -Alkenyloxy, C_2-C_8 -Alkinyloxy, C_3-C_7 -Cycloalkyl, C_3-C_7 -Cycloalkoxy, Mono- und Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino und $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyl substituiert ist, bedeuten und

o eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist,

oder einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der genannten Reste U substituiert ist, und

R H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl oder C_2-C_8 -Alkinyl, Heterocyclen, Phenyl oder Heteroaryl,

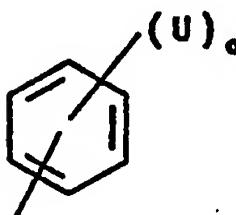
wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano; Thio, Nitro, Hydroxy, C_1-C_8 -Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C_1-C_8 -Haloalkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, C_2-C_8 -Alkenyloxy, C_2-C_8 -Alkinyloxy, C_1-C_8 -Haloalkoxy, C_1-C_8 -Alkylthio, C_2-C_8 -Alkenylthio, C_2-C_8 -Alkinylthio, C_3-C_7 -Cycloalkyl, C_3-C_7 -Cycloalkoxy, Reste der Formeln $-NR^*R^{**}$ und $-CO-NR^*R^{**}$ und $-O-CO-NR^*R^{**}$,

wobei R^* und R^{**} in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, C_2-C_8 -Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann, bedeuten,

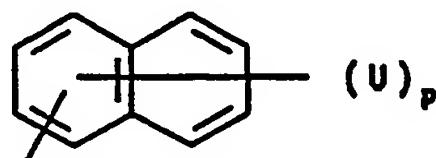
sowie $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyl, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-thiocarbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonyl, $(C_1-C_8$ -Alkylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkenylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkinylthio)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkinyloxy)-carbonyl, Formyl, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkepnyl)-carbonyl, $(C_2-C_8$ -Alkinyl)-carbonyl, C_1-C_4 -Alkylimino, C_1-C_4 -Alkoxyimino, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkenyl)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkinyl)-carbonylamino, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonylamino, $(C_2-C_8$ -Alkinyloxy)-carbonylamino, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-amino-carbonylamino, $(C_1-C_8$ -Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO_2 , C_1-C_4 -Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, und $(C_2-C_6$ -Alkenyl)-carbonyloxy, $(C_2-C_6$ -Alkinyl)-carbonyloxy, $(C_1-C_8$ -Alkoxy)-carbonyloxy, $(C_2-C_8$ -Alkenyloxy)-carbonyloxy, $(C_2-C_8$ -Alkinyloxy)-carbonyloxy, C_1-C_8 -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl- C_1-C_6 -alkoxy, Phenyl-(C_1-C_6 -alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- C_1-C_6 -alkoxy, Phenoxy-(C_1-C_6 -alkoxy)-carbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenoxy carbonyloxy, Phenyl carbonylamino, Phenyl-(C_1-C_6 -alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C_1-C_6 -alkyl)-carbonyloxy,

wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Haloalkyl, C_1-C_4 -Haloalkoxy und Nitro sub-

stituiert sind,
 und Reste der Formeln $-\text{SiR}'_3$, $-\text{O}-\text{SiR}'_3$, $(\text{R}')_3\text{Si}-\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkoxy}$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$,
 $-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{O}-\text{NR}'_2(-\text{CH}(\text{OR}')_2$ und $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{OR}')_2$,
 worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl,
 das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkoxy}$ und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine $\text{C}_2-\text{C}_6\text{-Alkylenkette}$ und $m = 0$ bis 6 bedeuten,
 und einen substituierten Alkoxyrest der Formel $\text{R}''\text{O}-\text{CHR}''\text{CH}(\text{OR}'')-\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkoxy}$,
 worin die R'' unabhängig voneinander $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$ oder zusammen eine $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-Alkylengruppe}$ und R'''
 Wasserstoff oder $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$ bedeuten,
 substituiert ist,
 bedeuten.
 3. Verbindungen oder deren Salze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 R^2 Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_5-\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$ und mindestens einer der Reste R^3 ,
 R^4 einen Rest der Formel



oder



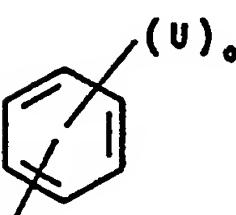
worin
 (U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkoxy}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, Mono-($\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkyl}$)-amino, Di-($\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkyl}$)-amino, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkylthio}$ oder $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkylsulfonyl}$ bedeuten und

30 o eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder einer der Reste

R^3 , R^4 unabhängig voneinander einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.

35 4. Verbindungen oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 , R^4 unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste der Formel



45 bedeuten und

50 R Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_8\text{-Alkyl}$, $\text{C}_4-\text{C}_7\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_2-\text{C}_8\text{-Alkenyl}$ oder $\text{C}_2-\text{C}_8\text{-Alkinyl}$, Heterocycl, Phenyl oder Heteroaryl ist,

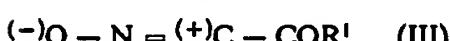
wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkenyloxy}$, $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkinyloxy}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Haloalkoxy}$, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkenylthio}$, $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkinylthio}$, $\text{C}_5-\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_5-\text{C}_6\text{-Cycloalkoxy}$. Amino, Mono- und Di-($\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkyl}$)-amino, ($\text{C}_1-\text{C}_6\text{-Alkoxy}$)-carbonyl, Reste der Formeln $-\text{SiR}'_3$, $-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_2\text{-Alkyl}$ oder Phenyl oder paarweise eine $\text{C}_2-\text{C}_5\text{-Alkylenkette}$ bedeuten, substituiert ist, bedeutet und

55 R^T einen Rest der Formel $-\text{CO}-\text{R}$, NR^fR^g oder $-\text{N}=\text{CR}^h\text{R}^i$ bedeutet.

60 5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II),



65 worin R^2 , R^3 und R^4 wie in der Verbindung der Formel (I) definiert sind, mit einem Nitriloxid der Formel (III)



DE 43 31 448 A1

worin R¹ wie in Formel (I) definiert ist, umsetzt.

6. Pflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als kulturpflanzenschützende Komponente eine Verbindung der Formel (I) oder deren Salz nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

5

7. Pflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Pestizid sowie als Safener mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

8. Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

10

9. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Pestiziden), dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge von mindestens einer der Verbindungen der Formel (I) und deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 vor, nach oder gleichzeitig mit dem jeweiligen Pestizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Pestiziden).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -